## Abstract of Reference (2)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

63-212514

(43)Date of publication of application: 05.09.1988

(51)Int.Cl.

B29C 39/10 C08J 5/04 // A63B 49/10 B29C 67/14 C08J 5/06 B29K 77:00 B29K105:08 B29L 31:52

(21)Application number: 61-124949

(22)Date of filing: 29.05.1986

(71)Applicant: SUMITOMO RUBBER IND LTD

(72)Inventor: TOMINAGA ICHIRO

MATSUKI TAKETO YAMAGUCHI TETSUO MATSUSHITA HIROMI

**NIWA KUNIO** 

(30)Priority

Priority number: 36011912

11912 Priority date: 31.05.1985

9 : 31.05.1985 02.11.1985 Priority country: JP

JP

(54) STRUCTURAL MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

36024654

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the structural material which is excellent in lightness of weight, strength and modulus in flexure and has the large freedom of design for shape and material by using the polyamide resin reinforced with continuous fiber and/or long fiber reinforcing material as its blank for molding.

CONSTITUTION: After the reinforcing material of continuous fiber and/or long fiber has been put in a mold, while arranging it preliminarily so as to make a prescribed shape, molten?—lactam and the like containing polymerization catalyst and initiator, is poured into the mold, and is molded into a structural material, using the monomer casting method converting it into polyamide resin by heating. Then, the fiber reinforcing material which is surface—treated with the nylon surface treating agent soluble in alcohol, water or both of alcohol and water, is used. The polyamide resin of intrinsic viscosity (?) of 1.8 or higher contains the continuous fiber reinforcing material and/or long fiber reinforcing material of 10W80% by weight ratio. This structural material is used for the racket frame for tennis or the pole for a tent frame, etc.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

# Reference (2)

19日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

## 四公開特許公報(A)

昭63-212514

Mint\_CI.4

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和63年(1988) 9月5日

B 29 C 39/10 C 08 J 5/04 7722-4F 6363-4F \*\*

審査請求 有 発明の数 2 (全21頁)

**図発明の名称** 構造材料およびその製造方法

②特 願 昭61-124949

優先権主張 @昭60(1985)5月31日90日本(JP)19特願 昭60-119120

發昭60(1985)11月2日發日本(JP)到特願 昭60-246542

砂発明者 富永 一郎 兵庫県神戸市北区青葉台31-7
 砂発明者 松木 丈人 兵庫県西宮市弓場町8-27
 会器 明 き は ロ 新 用 丘庫県西宮市石本町3-4

砂発明者 山口 哲男 兵庫県西宮市石在町3-4

⑫発 明 者 松 下 裕 臣 大阪府大阪市住之江区南港中2-3-12-104

砂発 明 者 丹 羽 邦 夫 兵庫県西宮市樋ノ口町1-1-23 住友ゴム甲武寮内

⑪出 願 人 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号

邳代 理 人 弁理士 菅原 弘志

最終頁に続く

明 細 古

1、発明の名称

構造材料およびその製造方法

- 2. 特許請求の範囲
- (i) 直接維維及び/又は長機維強化材で強化されたポリアミド樹脂からなる構造材料。
- (2) 組織強化材がアルコール可溶性、水溶性又はアルコールおよび水の両方に対し可溶性のナイロン要面処理剤で要面処理された特許請求の範囲第1項記載の構造材料。
- (3) ポリアミド樹脂の固有粘度 [ヵ] が1.8 以上である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の構造材料。
- (4) ポリアミド側間が重量比で10~80%の連続線 建強化材及び/又は長線盤強化材を含有している 特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の 機造材料。
- (5) 構造材料が維材である特許請求の範囲第1項 から第4項までのいずれかに記載の構造材料。
- (8) 構造材料がテニスラケットである特許請求の

範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の構 なせは、

- (7) 連続線維及びノ又は長線維強化材で強化されたポリアミド樹脂からなる構造材料を製造する方法であって、連続線維及びノ又は長線維の強化材を予め所定の形状となるように配置し、型入れした後、進合触媒と関始期を含む溶融したローラクタム類を型内に注入し、これを加熱によりポリアミド樹脂とするモノマーキャスティング法を用いて構造材料を形成することを特徴とする構造材料の製造方法。
- (8) 機能強化材をアルコール可溶性、水溶性又は アルコールおよび水の両方に対し可溶性のナイロン表面処理剤で予め表面処理しておく特許請求の 範囲第7項記載の構造材料の製造方法。
- (8) 構造材料が棒材である特許請求の範囲第7項 記載の構造材料の製造方法。
- (10)構造材料がテニスラケットフレームである特許請求の範囲第7項記載の構造材料の製造方法。 3 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

この発明は、テニス、スカッシュ、バドミントン等のラケットフレーム、テントフレーム用ポール、構造材用パイプ、埋設土管、プロック、 釣竿等に使用するに避した構造材料およびその製法に関するものである。

## (従来の技術およびその問題点)

従来、建材、スポーツ用具等の構造材料として使用されてきた繊維強化複合材料には、無可塑性機能をマトリクスとし、これに短線維強化材を抵加した材料や、無硬化性機能をマトリクスとしてこれに長継維強化材を抵加した材料がある。

しかしながら、これらの材料はそれぞれ成形性、強度、耐熱性、疲労特性等の点で以下に示すような問題点があり、よりすぐれた繊維強化複合材料に対する要望が強かった。

例えば、登山用テントのポールとして、近年被化プラスチック製のポールが市場に出つつあるが、これには以下に述べるような問題点があり、まだレジャーテント等の比較的使用条件がゆるい

ジョイント部に応力集中が起こり、破壊の大半はジョイント部で生じる。しかしながら、遠線引抜き製法ではその新面が一様なことから、ジョイント部だけを一体的に補強することは困難である。また、F/甲製法の場合、複雑なジョイント形状や外径を変化させたりすることが困难であり、テープラッピングの不均一性に起因する寸法精度、性能のバラッキ等の問題が大きかった。

・一方、ゴルフクラブシャフトの素材として使用されている機能強化プラスチックの構成は、強化機能としてはカーボン、ガラス、芳香族ポリアミド・ボロン等が用いられ、樹脂マトリクスとしてはエポキシ、ポリエステル等の熱硬化性樹脂が用いられている。いずれも金属製のシャフトに比べ軽量であることを主な特徴としており、

① ゴルファーのスウィング時のヘッドスピー が増加する

② 非力なゴルファーでも楽にスィングできる というメリットがある。

この種のシャフトの製法としては次の2種類に

分野で一部使用されているにすぎない。

しかしながら、これら熱硬化性樹脂はもともと 脆く、テントポールのように大きく曲げて使用する場合、折れやすいという欠点があった。また、 被覆時のたわみ産が大きくなるように剛性を低く すると、居住性、耐風圧の点で、問題が生じる。 特に、数本のポールを接続して使用する場合には

#### 大別される。

- (1) フィラメントワインディング(F/W) 法 連続フィラメントに樹脂を含役し、マンドレ ル上で輸力向に所定の角度をつけながら巻い てゆく。
- (2) シートワインディング法

あらかじめ樹脂を含視したクロスをマンドレルに巻きつける。

(1)・(2) とも、マンドレル上に成形した後、熱収縮テープによりラッピングして硬化炉の中で焼波する。

い。さらに、エポキシ、ポリエステル等の 熱硬化性樹脂はもともと膨く、インパクト時に折れる危険性が大きいという問題点がある。

さらに、 球技用のラケットフレーム用の 繊維強化プラスチックの構成としては次の 2 種類のものが知られている。

- (1) 遺続繊維/樹脂マトリクス系
- (2) 短縁様又はチョップドファイバー/樹脂マトリクス系

これらのうち(1) に示すものは、樹脂マトリクスとしてエポキシ、ポリエステルあるいはフェノール系の熱硬化性樹脂が用いられ、それが連続フィラメントに含扱され加熱及び加圧によって樹脂が硬化させられて所要の形状にモールドされる。

また、(2) に示すものは、強化部材が樹脂マトリクス中にランダムに分散された短い不適総長の繊維強化部材からなるタイプであり、この樹脂は熱可避性あるいは熱硬化性のいずれであってもよい。熱硬化性材料としては(1) に示したものが用

いられ、 然可恐性材料としては、例えばナイロン、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、アセタールおよびその他の工業用サーモブラスチックスと呼ばれるものがあげられる。 皮形法として仕主に外出皮形法によって作られる。

一方、ラケットに要求される特性として、通例、強制性、例性、及び反接力があげられる。強制性については、(1) はマトリクス樹脂の制性が劣るため、高価な炭素繊維等の強化繊維を通常80~70重量%用いることにより必要な制性を得るのが常である。必要な強度、形状が得やすいため、現在のテニスラケット用フレームのうち強化プラスチックを用いたものについては、ほぼ 100% この製法が採用されている。

(2) については、通常成形加工性、特にインジェクション時の施動特性を考慮してマトリクス 樹脂の分子量は低く押えられている。又、繊維合 量も30重量%程度であり、しかも繊維長はペレット化し射出成形された後1mm以下(0.2~0.3mm)と なっていることが多い。分子量の高くないマトリ

クス関節であることと、強化線線の長さも著しく 短いため、この構成による機械的強度の向上は望めない。そのためガットを張った状態で率のトランクルームに収納されたとき、その内部温度が80 でを超えると変形したり、使用中に折損したりする可能性は大である。

こうした欠点を補うためには、必然的にラケットフレームを厚肉としなければならないが、 重量的には重くなるので、あまり実用的ではない。

又、近年レジャーとしてのスポーツが盛んになるにつれ、スポーツ障害に対する配慮が必要となってきた。例えば、あるアンケートでは硬式テニスプレーヤーの約1/3が「肘が締くなったことがある」と答えている。通常テニスエルポーといわれ、プレーをしている間に特に誘因なくラケットを持つ側の肘が痛くなってしまうのに打撃時にその振動が肘に伝わって上腕骨上環を痛めるのであると思われる。現在ラケットフレーム素材として主流となっている上記(1) にあげた連続

フィラメント / 樹脂マトリクス系では、通常用いられているエポキシ樹脂やポリエステル樹脂は衝撃吸収性が劣ることや樹脂の朝性が劣ることと、曲げ弾性率を高めるためカーボンファイバーのような剛性の高い繊維の含量を80~70重量%と高くせざるを得ないため振動特性が劣るものと考えられる。

なお、ナイロン系樹脂を用いた工業材料に関する文献として、例えば「ナイロン RIM デベロブメント フォア オートモーティブ ボディ・パネルス」(SAE テクニカル ペーパー シリーズ 850157;1885年)、「ナイロン 6 RIM」(1985 アメリカン ケミカル ソサイアティン BIMに関する(SAE テクニカル ペアテルRIMに関する(SAE テクニカル ペア・パー シリーズ850155;1885年)の記事や、アメリカにおけるRIMの将来に関する、アメリカにおけるRIMの将来に関する「アメリカン ケミカル ソサイアティ (1985年)の記事、RIMモノマーキャスティングに関する「プラスティクス テクノロジー:1985年 5月号」の

## 特開昭63-212514(4)

記事があるが、いずれの文献にも長雄維補強品 に関する記載はない。

(発明の目的)

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、 軽量性、強度、曲げ弾性事等にすぐれ、かつ、形 状および材料の設計自由度が従来のものと比べて 大きい構造材料を提供することを目的としてい る。

(発明の閉示)

ある。これはアルカリ触媒とカプロラクタムからなるA成分と、ソフト成分を含むプレポリマーとカプロラクタムからなるB成分とから構成されている。

又、本発明において使用されるアニオン重合触媒としては、水素化ナトリウム Na H が好ましいが、その他のナトリウム、カリウム、水素化リチウム等の公知の ωーラクタムの 低合 触媒を使用する事ができる。その添加量 は ωーラクタムに対して 0.1 ~ 5.0 モル % の範囲が 好ましい。

又、 重合開始 剤としては、 N - アセチルー q - カプロラクタムが用いられるが、 その他のトリアリルイソシアヌレート、 N - 置換エチレンイミン請導体、 1 、1 ' - カルボニルピスアジリジン、オキサゾリン請導体、 2 - (N - フェニルベンズイミドイル)アセトアニリド、 2 - N - モルホリノーシクロヘキセンー1.3-ジカルボキサニリド等の化合物をも用いることが出来る。 これら低合関始剤の添加量としては、 ω - ラクタムの量に対し

キャスティング法を用いて構造材料を形成することを特徴としている。

ソフト成分は分子中に使用する明始剤と反応する官能法を有し、しかもTg の低い化合物で通常官能法を有するポリエーテルや液状ポリブタジュンなどが使用されている。

本発明で使用される市販の原料としては、宇部 関産輸社のナイロンRIM原料例えばUX-21年が

て 0.05~ 1.0 モル % の範囲内にあることが望まし い。又、その添加する方法としては、

- (A) アニオン係合無媒を含むの-ラクタム液に直接抵加器合する方法
- (B) アニオン重合触媒を含むローラクタム液と、低合関始剤を含むローラクタム液を混合する方法
- (C) 予め固体状または液状の 3 ラクタムにアニオン低合触媒と共に同時に抵加しておく方法

等があるが、その何れの方法を用いても差し支えない。

文、 重合温度は一般的には120 万至は200 ℃が
舒ましいが、特別な目的のためには120 ℃以下又
は200 ℃以上で重合を行うことも可能である。強
化材料である連続機能は、その用途に応じて炭深 繊維、アラミド繊維、ガラス機能、アルミナ機 は、皮化ケイ素機能、スチールワイヤ、アモルファス全区機能及び/又はそれらの混合物が、ク ロス、スリーブ、ロービングの状態で用いられ **5**.

連続機能及び/又は長継維は、例えばパイプ状構造材料を製造する場合は中芯のまわりに必要量巻きつけたり、スリープとして中芯のまわりを被覆したりして、モールド内に設置される。プロック状の製品を得る場合は型内に予め配置しておけばよい。

本発明ではモノマーキャスティング法を用いているため、成形加工性を考慮した分子量の制的もなく、高分子量のポリアミド機脂が得られるので、強度、弾性率、熱変形温度も高い。そのため構造材料の厚さもラナく出来、軽量化が図れる。

なお、長線線で無可塑性樹脂を補強した材料としていわゆるスタンパブルシートがあり、ナイカン系のものとして例えばナイロン樹脂と直続が、この様のスタンパブルシートを用いて所望がある。 すなわち、スタンパブルシートを成形材料として 用いる場合は、恐外で加熱溶験させた原反を取り 扱う必要があるが、この時の温度は 200~350 での高温であり、かつ溶融状態の反反は飲らかくきわめて取り扱いにくい。又、 遠赤外線を用いる 加熱装置等が必要であるので設備コストがかかる。さらに、 成形時のプレス圧力が 100~300 kg/cm² と高く、金型等の設備費用が高い。しかも、 成形品の設面に補強用の繊維が浮き出したり、 実材を加熱する数にまき込んだエアが 成形時に 遠げされずに残ったりして表面の仕上りが悪い。又、 競肉で複雑な形状のものは成形が困難である。

したがって、モノマーキャスティング法による 本発明の方がはるかに優れたものと云える。

又、本発明においては、もともと 施い無疑化性 樹脂に比し、著しく強額なポリアミド樹脂を用いることになるので、強化繊維の最も少なくてすみ、特に連続維度び/又は長線維を用いることで更に一層の強化と強化繊維の減少が図れ、経済性と軽優化が同時に可能となるのである。又、マトリクス樹脂に用いているポリアミド樹脂のすぐれた複数減衰特性も、強化繊維の最が少なくてす

むことから、より顕著となり軽量で耐久性、外機性にすぐれたラケットフレーム、球技用シャフト その他の構造材料が得られるのである。

#### (突施例1)

第1図に示すように、SUS製のマンドレル 1 のまわりにカーボン繊維2を軸方向に25°の角度 をなすように超んだものを乗量%で35%となるよ うな最で配置し、モールド内に設置した。この ぬ、ジョイント部3において曲げ変形時に応力集 中を起こす位置にRをもたせ、面接触となるよう にするとともに、凹凸部分にテーパを施し、第2 図に示す従来の直角断面のジェイントで破壊を生 じやすかったA、B部の肉圧を厚くとれるように した。このモールドを150 ℃で加熱し、次に真空 ポンプを用いてモールド内を 1 meHg まで滅圧し t. 100g n e - カプロラクタムを120フラス コ中で空楽量換しながら130 ℃に加熱溶験し、 0.21gのNa H (50% 抽性) を加え完全に反応溶 解させた。同時に他方の18のフラスコ中に100g のモーカプロラクタムを拝取し、回様に窒素置換

しながら130 ℃に加熱溶験した後0.13gのN-アセチルーをカプロラクタムを加え完全に溶解させた。前記モールド内に前記ラクタム混合液を何時に住入し、30分間 150℃に保った。これを80℃のオイルの中で2時間アニールした後沸騰水中で3時間加熱した。

これにより、軽量性、曲げ弾性、曲げ強度のす ぐれた構造材用パイプ4が得られた。

#### (実施例2)

第3 図に示すように、ジョイント部3 の凹部の外径を大きくしてジョイント部の強度アップを図ったこと以外は実施例 1 と同様に行なった。

これにより、実施例 L の場合と同様に軽量性、 曲げ弾性、曲げ強度にすぐれ、かつ、ジョイント 部が補強された構造材用パイプ 4 が得られた。

## (実施例3)

第 4 図に示す S U S 製のマンドレル 1 のまわりにカーボン繊維 2 を執方向に 25°の角度をなすように組んだものを頂景 % で 35% となるような量で配置し、モールド内に設置した。このモールドを

## 特開昭63-212514(8)

150 でで加熱し、次に真空ポンプを用いてモールド内を1 mm H g まで装圧した。 100 g の e ー カブロラクタムを1 g のフラスコ中で窒素 数換しながら130 でに加熱溶験し、0.21g の N e H (50% 油性)を加え完全に反応溶解させた。 同時に他方の1 g のフラスコ中に100gの e ー カブロラクタムを秤取し、同様に窒素 数換しながら130 でに加熱溶験した後0.13g の N ー アセチルー e ー カプロラクタムをからた。前記モールド内に対したを加え完全に溶解させた。前記モールド内に対したので30分間150 でに保った。

これによって中空パイプ状のゴルフクラブシャフト5が得られた。

次に第4回の先編部6にパーシモンヘッドを、 グリップ部7にラバーグリップをつけて製品とした。実際にゴルフボールを実射した時の耐久性は 問題はなかった。

#### (実施例4)

第5 図に示すように、シャフト 5 の一部(Pの部分)の肉厚を他の部分よりも小さくしてカーボ

**る**.

これらの図中、第9図は破壊強度に対する疲労 応力値の割合を緩軸に、負荷サイクルを横軸に とってあらわしたもので、Aはモノマーキャス ティング法で成形した本発明の構造材(炭素線 維)を、A、は強化材として直続ガラス機能マッ トを用いたナイロン樹脂からなる複合材料(スタ ンパブルシート)をそれぞれあらわす。

本お、試験条件は、曲げ弾性率、曲げ強度が繊維角度±15°で、テスト速度 2.5mm/min の 3 点曲げ 試験による。スパン間隔は 100mm、テストピース寸法は 4 (厚) × 10 (巾) × 150(長) mmであった。また、疲労試験は、応力一定で周波数 1 Hz の 3 点曲げ疲労試験による。繊維は角度は±15°、テストピース寸法 4 (厚) × 10 (巾) × 150(長) mm、スパン間隔 80mmで耐久限を105 回とした。

破壊エネルギーは曲げ強度と同じ条件で行なった。耐無性は窒誕での剛性率 (B20) より 100で (B100)および 150で (E150)での剛性率の保持

ン繊維 2 を配置したこと以外は実施例 3 と同様に行なった。

Pの部分の位置を先端6個あるいはグリップフ側に変えることにより、キックポイントの位置が自由に設計できた。

#### (実施例5)

機 維 角度 が 15° である 以外 は実 施例 1 と同様なモノマーキャスティング 法により 炭素機 維の量を 種々に変えて本発明の構造材料を製造した。

このようにして得られた構造材料について曲げ別性率、曲げ強度、疲労特性、耐熱性、破壊エネルギーを調べた結果は、第6図、第7図、第8図、第9図、および第1表、第2変に示す通りであった。これらの図においてAは本発明品を、Bはエポキシブリブレグ材料を、Cは組織雄(次案)強化材を用いたポリアミド樹脂系材料を、Dは市販のエポキシブリブレグ材料からなるテニスラケットフレームを、またBはポリアミド樹脂ノ 短線維(炭素)系のテニスラケットフレームをそれぞれあらわす。B以下はいずれも比較例であ

平 ( E 100 / E 20 , E 150 / E 20 ) を求めた。上記各試験に用いた装置は株式会社インテスコ製の TYPE 2050 であった。

さらに被変性能は、繊維角度±15°の4(厚)×10(巾)×150(長) mmの材料を糸で吊るし、インパクトハンマで衝撃を与え加速度ピックアップで加速度(α)を測定してα/Fを周波数解析した。

模変比( 6 )の計算は、 Y H P 網社製ダイナミック アナライザー 3582 A を用いて行なった。 すなわち、上記 α / F を周被数解析し、第10図か 5次式によって 6 を求めた。

ζ = (1/2) Χ (Δω/ωπ)

 $T_0 = T_B / 2$ 

その結果は、ナイロン樹脂(UX-21を加熱取合させたもの)で強化機能を含まないものが0.0558、 表面処理を施さない炭素機能を含むもの(線 統 角 版 17°) が 0.0107、ナイロン系 表面処理剤で表 面処理を施した炭素機能を含むもの(線 総 角 度 12°) が 0.0135、 表面処理を施さない发表機能を

## 特開昭63-212514(ア)

含むもの(繊維角度18°)が0.0122、ナイロン側胎(MY88)で炭素繊維を15%含むものが0.0230、同30%含むものが0.0158、エポキシ樹脂で炭素繊維を含むものが0.0088、市販のラケットフレーム(Max 200G PRO)から切り出した試片が0.0323であった。

これらのデータからわかる通り、本発明にかかる構造材料は、強度、耐熱性、疲労特性等種々の 面ですぐれたものである。

#### (灾施例6)

合成樹脂チェーブであるナイロンチューブのまわりに、炭素繊維の福組したものを重量で45%芳香族ポリアミド樹脂(商品名 REVLAB48)のクロスを重量%で10%となるような量で巻きつけてミッドサイズテニスラケットフレームのモールド内に設置した。このモールドを 150℃で加熱し、次に真空ポンプを用いてモールド内を1 mmH g まで減圧した。 300gの e ーカプロラクタムを1 & ののとし、0.64gのNa H (50%抽性)を加えて完全に

品名KEVLAR49)の直続フィラメントのスリープを 用いたものの振動被変数形をあらわす。

また、第12図および第15図は比較例であって、 発泡ウレタンをコアー12とし、その外側の部分13 が炭素繊維の連続フィラメント70電量%を含むエポキン樹脂を加熱加圧によって硬化して所要の形状にモールドしたものであるラケットの撮動装度波形をあらわす。14は樹脂層(エポキシ樹脂)である。このラケットの食量は 340gであった。

援勤被衰被形は次のように求めた。すなわち、 第14図に示す如く、ヒモに吊るしたテニスポール 17を、同じくフレーム打攻部(ヘッド部10a)を上 にしてヒモに吊るしたガットを張ったラケット 8 の打球面に中心に図のように自然落下させて当て た時の援動の減衰を、グリップ部にアルミ版 20を 介在させて取り付けた加速度計 18で受信し、それ をブラウン管上で複動減衰被形として温楽した。

このようにして得られた第15回、第16回の譲渡 放形から、第17回にもとづいて次式で譲渡比るを 計算した。 反応 300 g の e ー カプロラクタムを秤取し、同様に 300 g の e ー カプロラクタムを秤取し、 同様に 空素 数 使 し ながら 130 でに 加 熱 溶酸 し た 後 0・4 g の N ー アセチルー e カプラクタムを加え完全 全部 解 を 同時に 住入し、 すば やく 茂を 閉めて 30分間 150 で 保 っ た。 女 に そ の 芯 部 16 に ウ レク ス つけ て を で に 保 し、 シャフト 部 10 b に グリップを つけ て を を で に 示 す よ う な 製品 と した。 ど リップ を 10 b と で ス ラ と と て ス に 示 す よ う な 製品 食 325 g で し た 時 の 耐 久性 に 間 聞 は な かった。

第18図にこのラケットにガットを受ったものの 扱動譲衰特性を示す。第18図は本発明によるもの であり、第13図に示す断面を有し、上記の如く、 芯部18に充填したコアーは発泡ウレタン、15はナ イロンチューブ、14は表面の樹脂層(ナイロン) であり、茜材13の緑緒としては、炭素緑館の含量 45%と含量10電量%の芳香族ポリアミド樹脂(施

$$\zeta = \frac{1}{\pi (n-1)} \cdot \varrho_n \frac{\omega_1}{\omega_2}$$

被変比を計算したところ、第15回のものが0.02 22であるのに対し、第18回のものは0.0582であった。これらのデータから分かる通り、本発明品は 従来品に較べて振動被変特性がきわめてすぐれた ものである。

#### (実施例7)

東レA Q ナイロン ( A - 70) の 0.5 % メタノール お後で表面処理した炭素繊維(強化材)に、 U B E ナイロン R I M ( UX - 21) の A 成分 ( アルカリ M 仮を含む カブロラクタム) 、 B 成分 ( ブレポリマーを含む カブロラクタム) を寝素置換しながら 80~100 ℃で加熱溶融し、 A 、 B 四成分を案早く混合し、10分間 150 ℃に保った。

このものを用いて上記実施例 6 と同様なラケットフレームを製造した。 得られたラケットフレームは実施例 6 の製品と同等以上の成績を示した。
(変施例 8)

## 特開昭63-212514(8)

強化機能として炭素繊維が30重量%となるようにクロスを用いたこと以外は実施例7と同様に行なった。フレームのヘッド部内厚は 1.5mm (平均) であった。このラケットフレームの樹脂の固有粘度 [ヵ] は3.07であった。(溶剤 m - クレソール: ISO 307 による)。

## (実施例9)

次来機能が重量で70乗量%であることと、フレームの打球面の面積がミッドサイズの 170%増加しており、フレームのヘッド部内厚が実施例 8に比し最大で1mm厚さになっていること以外は実施例 8 と回根に行なった。

#### [発明の効果]

本発明にかかる構造材料は、マトリクス樹脂として監い熟硬化性樹脂を使用せず、強度的にすぐれたポリアミド樹脂を使用し、しかもこれを連続縁無及び/又は長線線強化材で強化するので、軽量性、強度、曲げ弾性率、振動線衰特性等にすぐれた構造材料を得ることができた。

この構造材料は、第2の発明にかかる製造方

ように配置しておき、これにマトリクスとなる樹脂をモノマーキャスチング法によって添加する方法で製造することができるので、成形が容易で程々の形状に成形することができる。

従来の鎌盤強化複合材料は、強化材を予め樹脂に配合しておき、これを成形するブリミックス法によって製造されていたので、複雑な形成への成形が一般に困難であったが、これに較べて木発明品は上述の如く成形が容易で設計の自由度が大きい。

## 4 . 図面の簡単な説明

第 1 図乃至第 5 図は木発明の実施供をあらわす断回図、第 6 図および第 7 図は弾性率と曲げ強度をあらわすグラフ、第 8 図と第 9 図は緩労曲線をあらわすグラフ、第 10図は被変比の計算方法の説明図、第 11図はテニスラケットフレームの正面図、第 12図は従来品の断面図、第 13図は本発明品の断面図、第 14図は減衰特性試験方法の説明図、第 15図および第 18図は比較例と実施例の減衰波形

をあらわすグラフ、第17回は狭衰比の計算方法の 説明図である。

1…マンドレル

10…ラケットフレーム

10a …ヘッド部

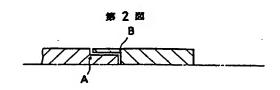
10b … グリップ部

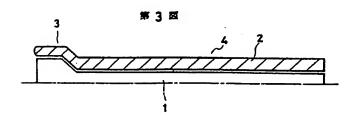
	・少意園	35.7	五五五十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二	87	+3	87
	東議権権のエルキッ独権	A LUBER	(B)	0.9	1.8	10
	東	シートサンプル社会会	સ	0.9	9.7	5.8
推	温度へ口	5421 20-4	HAMA	26	54	47
	短線建造化 8-8ナイロン過費	A HAPPA		3.0	0.	3.5
能	<b>非教员</b>	ツートサンプル江東東		1.5	3.5	3.0
		<b>张</b>		3 5	8.2	7.8
				棒 盖 合 有 率 [wt%]	100°Cでの曲げ強性率 保持率 [96]	150℃での曲げ御作事 保持率 [96]

安林 64 大工中心社団 2 大工中心社団 2 大工中心社団 11 代 62 81 代 62 81	#含有單 [wt%] 3.5 6.0	ほほよルギー 650 700
	協能合有	破場
	宝宝	(A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A)

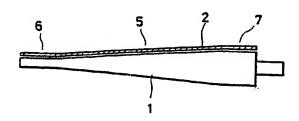
## 特開昭63-212514(9)

3 2 4

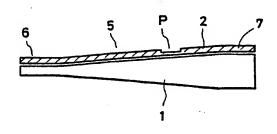




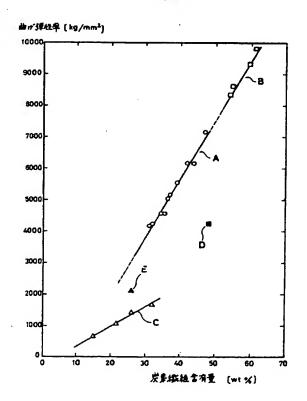




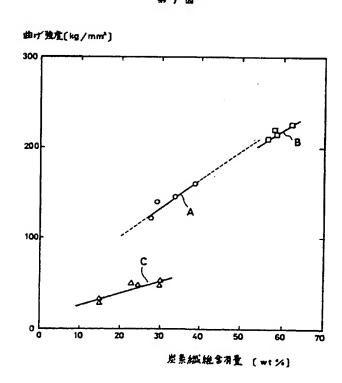
第5 図



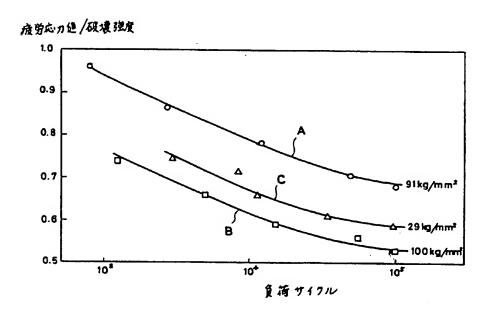
# 6 M

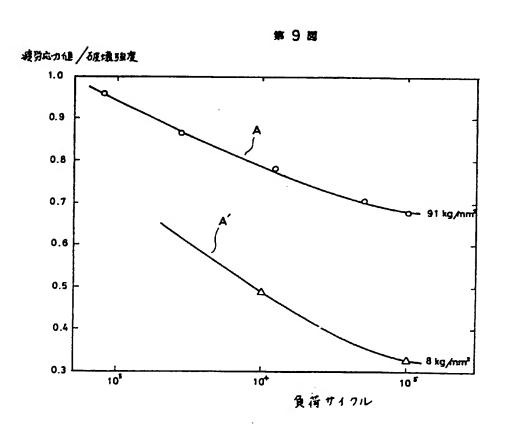


## 第 7 図

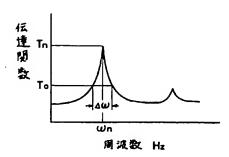


第8図。

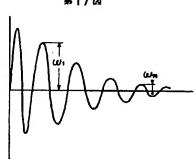




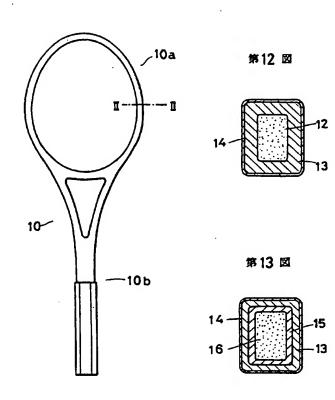




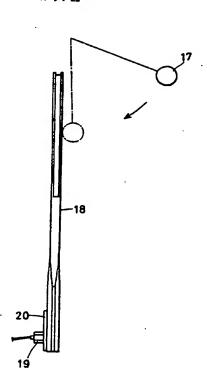
## 第17四



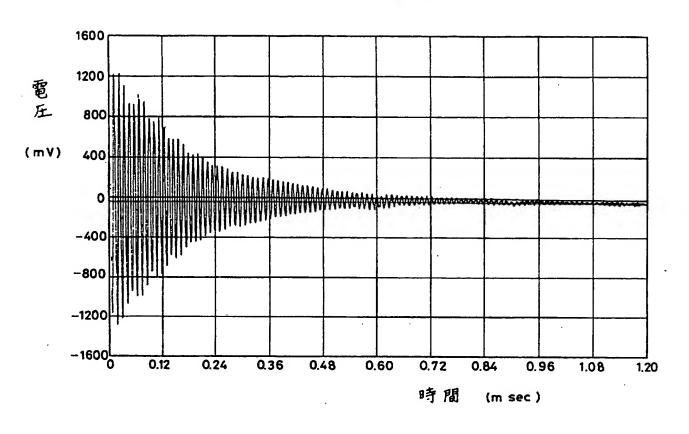
## 第11 図



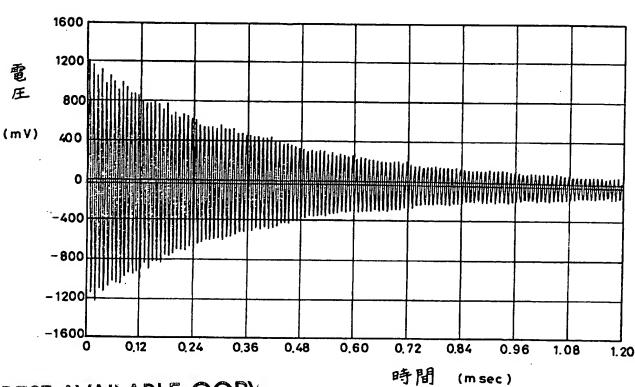
## 第14 図



第15 図







BEST AVAILABLE COPY

第1頁の続き

手続 初正 曹(元)

6. 補正の対象

「図面」および「代理権を証明する書面」

昭和61年8月12日

7. 補正の内容

(1) 第15図および第16図を添付別紙のと おりに訂正する。

(2) 代理権を証明する書面を添付別紙のとおり補充する。

特許庁長官 殿

3. 補正をする者



1. 事件の表示 昭和61年特許順第124949号

2. 発明の名称 構造材料およびその製造方法

8. 添付書類の目録

(1) 第 1 5 図 1 通 (2) 第 1 6 図 1 通

事件との関係 特許出願人 (3) 委任状 住所(居所)兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号

4. 代 理 人 〒530 住所(居所) 大阪府大阪市北区東天橋 2 丁目 6 番 2 号

代表取締役 桂 田 墳 男

氏名(名称)住友ゴム工業株式会社

海森町中央ビル内 氏名(名称)(8381)弁理士 菅 原 弘 志徳余江

電話 (06)356-1439

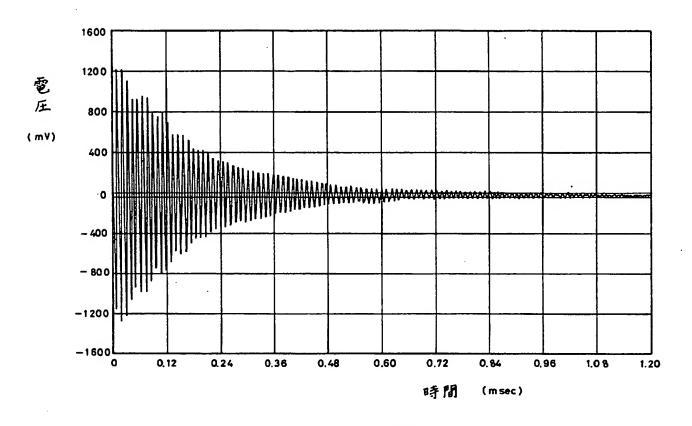
5. 補正命令の日付 昭和61年7月7日

(発送日昭和61年7月15日)

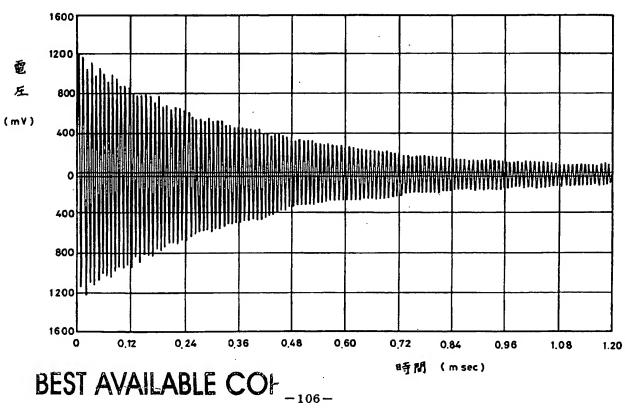


25 35 18

2通



第16 図



## 手能初正群

昭和61年8月12日

特許庁長官 殿



- 1. 事件の表示 昭和61年特許顧第124949号
- 2. 発明の名称 構造材料およびその製造方法
- 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
 住所(居所)兵庫県神戸市中央区院井町1丁目1番1号
 氏名(名称)住友ゴム工業株式会社
 代表取締役 桂田 鎖 別

4. 代理人 〒530

住所(居所)大阪府大阪市北区東天満2丁目8番2号 南森町中央ビル内

- 5. 補正命令の日付 (自 発)
- 6. 補正により増加する発明の数 0
- 7. 補正の対象 明都書の「特許請求の範囲」の機 および「発明の詳細な説明」の機



トフレームから切り出した試料を」と訂正する。

(6) 同第20頁第20行「~あらわす。」と「B以下は~」の間に、「上記各試料をより具体的ロンRせば、Aは字部興産(株)社製UBEナイローR1 M(UXー21)を連続炭素繊維(東邦レーの、CはBASF社製出は炭素繊維ブリブレグ(化成ファイバーライト製出では炭素繊維ブリブレグ(化成ファイストラミッド(6。6ナイロン)A3Wを炭素組維ブリアというなが、DはダンロップテニスMAX200 Gより切り出したものという文章を挿入する。

(7) 同第21頁の第 1 行と第 2 行の間に「第 1 表からわかるように、本発明品である A は B 、 C に 較べて 補強繊維の 含有率が少ないにもかかわらず 高温での曲げ弾性率の保持率が大きく、比較例に 較べて耐熱性にすぐれていることがわかる。 なお、 B のうち ( I ) は航空字 市用耐熱レジンを使用した特殊な材料であるが、 A はこれよりも耐熱性

#### 8. 補正の内容

- (1) 明細費の「特許請求の範囲」を添付別紙のように訂正する。
- (2) 明細母の第10頁第3行乃至第7行の「吸収性が劣ることや~考えられる。」を「吸収性が劣るためと考えられる。」と訂正する。
- (3) 同第10頁第8行の「なお、ナイロン系樹脂を」を「なお、本発明において用いられている材料と類似のナイロン系樹脂を」と訂正する。
- (4) 同第12頁第17行乃至第18行の「ポリブタジュン」を「ポリブタジエン」と訂正する。
- (5) 同第20頁第14行乃至第19行の「Bはエポキシブリブレグ材料を、~テニスラケットフレームを」を「Bはエポキシマトリクスを炭素良繊維で複数した材料からなる試料を、Cは短離維材料からなる試料を、Dは市阪のエポキシマトリクスを炭素及繊維で複数した材料からなるテニスラケットフレームから切り出した試料を、またEはポリアミド樹脂/短繊維(炭素繊維)系のテニスラケッ

にすぐれている。

また、第2表は破壊エネルギーの大きさを示す もので、これが大きい程破壊しにくいことを 意味 する。 阿表では A の破壊エネルギーが B よりもち 干低くなっているが、 補強繊維の合有量は A が B の約半分であることを 考慮すると、 同量の繊維を む 場合は、 破壊強度は A が B よりもすぐれてい ると考えられる。」という文章を挿入する。

(8) 同第21頁第2行乃至第4行の「これらの図中、第9図は~あらわしたもので、」を「予に、第6図、第7図は炭素繊維含有量と曲で発達をはなるの関係および炭素繊維含有量と曲が過程率、血が過程をあらわすもので、曲が呼性率、の同様をあっているので、からないにある。また、Aでは炭にしたがある。また、Aでは炭にしたがある。また、Bは炭にしたがないによるは、Bは炭になって、といって、おいて、Bは火素の製造上炭を強性の自由にある。といって、Aに較べて設計のので、Aに較べて設計の「これに対しいので、Aに較べてはある」とが難しいので、Aに較べてはいまりは、第10回には、1

w.

第8図は疲労特性をあらわすもので、A、B、Cの各材料によって破壊強度が異なるので、疲労試験結果を各級壊強度に対する疲労応力の割合であらわした。同図からわかる通り、AがB、Cに較べて特にすぐれていることがわかる。なお、図中の91kg/mm²、29kg/mm²、100kg/mm² 等の数値は、耐久限が10° 回となるときの疲労応力値をあらわす。第9図は第8図と同様に破壊強度に対する。彼労応力値の割合をあらわすもので、」と訂正する。

- (9) 同第 21 頁第 8 行の「~それぞれあらわす。」の後に、「同図からわかる通り、AはA^よりも疲労特性がすぐれていると云える。なお、図中の 91 kg/mm²、 8 kg/mm²の数値は、第 8 図の場合と同様に、耐久限が 10 <sup>8</sup> 回となるときの疲労応力値をあらわす。」という文章を挿入する。
- (10)同·第21頁第14行の「繊維は角度は」を「繊維角度は」と訂正する。
- (11) 同年 22 頁年 14行の「T。=Tn / 2 」を

と訂正する。

(21) 同第26頁第1 行の

- (22) 同第26頁第2行の「第15図」を「第16図」 と訂正する。
- (23)同第26頁第3行の「第16図」を「第15図」 と訂正する。
- (24) 同第28頁第20行の「比較例と実施例」を 「実施例と比較例」と訂正する。
- (25) 同第30頁の第 1 表と第 2 表を添付別紙のように訂正する。
- 9. 添付資類の目録
  - (1) 別紙 [特許請求の範囲(訂正)]
  - (2) 別紙 [第1表、第2表]

「T。= T。/ √2 」と訂正する。

- (12)同第22頁第17行の「炭素繊維」を「連続炭素繊維」と訂正する。
- (13)同第22頁第19行の「炭素繊維」を「連続炭素繊維」訂正する。
- (14)同第22頁第20行の「炭素繊維」を「連続炭素繊維」と訂正する。
- (15) 同第 23 頁第 2 行の「炭素繊維」を「短繊維の炭素繊維」と訂正する。
- (16) 同第23頁第3行乃至第4行の「炭素繊維」を「長繊維の炭素繊維」と訂正する。
- (17) 同第23頁第4行の「市販のラケットフレーム」を「ナイロンマトリクスを短線機の炭素線維で補強した市販のラケットフレーム」と訂正する。
- (18) 同第24頁第14行の「第16図」を「第15図」 に訂正する。
- (19) 同第24頁第15行の「第16図」を「第15図」 と訂正する。
  - (20) 同第25頁第3行の「第15図」を「第16図」

(別 紙)

- 2. 特許請求の範囲(訂正)
- (1) 連続繊維及び/又は長繊維強化材で強化されたポリアミド樹脂からなる構造材料。
- (2) 繊維強化材がアルコール可溶性、水溶性又はアルコールおよび水の両方に対し可溶性のナイロン表面処理剤で表面処理された特許請求の範囲第1項記載の構造材料。
- (3) ポリアミド樹脂の固有粘度 [カ] が1.8 以上である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の構造材料。
- (4) ポリアミド樹脂が重量比で10~80%の連絡繊維強化材及び/又は長級維強化材を含有している特許請求の範囲第1項:第2項又は第3項記載の構造材料。
- (5) 構造材料が移材である特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の構造材料。
- (B) 構造材料がテニスラケットである特許請求の 範囲第 1 項から第 4 項までのいずれかに記載の構

造材料。

(1) 連続繊維及び/又は長繊維強化材で強化されたポリアミド樹脂からなる構造材料を製造する方法であって、連続繊維及び/又は長繊維の強化材を予め所定の形状となるように配置し、型入れした後、重合触媒と関始剤を含む溶融したωーラクタム類を型内に注入し、これを加熱によりポリクタより間とするモノマーキャスティング法を用が料を形成することを特徴とする構造材料の製造方法。

- (8) 繊維強化材をアルコール可溶性、水溶性又は アルコールおよび水の両方に対し可溶性のナイロン 表面処理制で予め表面処理しておく特許請求の 範囲第7項記載の構造材料の製造方法。
- (9) 構造材料が移材である特許請求の範囲第7項 または第8項記載の構造材料の製造方法。
- (10)構造材料がテニスラケットフレームである特許請求の範囲第7項<u>または第8項</u>記載の構造材料の製造方法。

## 手統補正都

昭和82年 2月/3日

## 特許庁長官 殿

- 1. 事件の表示 昭和61特許顧第124949号
- 2. 発明の名称 構造材料およびその製造方法
- 3. 補正をする者

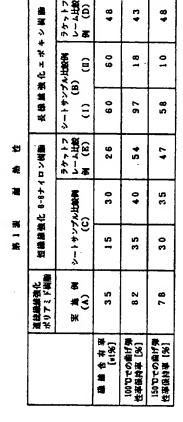
事件との関係 特 許 出 駅 人 住所(居所)兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号 氏名(名称)住 友 ゴ ム 工 楽 株 式 会 社 代表収締役 - 柱 田 絹 男

- 4. 代 理 人 〒530 住所(尼所) 大阪府大阪市北区東天満2丁目6番2号 南 森町中央ビル内 氏名(名称)(8381)が理士 菅 原 弘 電話 (06)356-1439
- 5. 補正命令の日付 (自 発)
- 8. 補正により増加する発明の数

0

・ 7. 補正の対象

明細寺の「発明の詳細な説明」の欄および図面



<b>E</b>	第2条 回	製菓エネルギー	1
		遊校報整強化 ポリアミド側 安維例 (A)	長機能強化 エポキシ側 出版(例(B)
事権合有率	[#t%]	3.5	09
東京エネクボー	1 # 1	650	002

## 8. 補正の内容

- (1) 原明和書(昭和61年5月29日付提出の明知 書、以下同じ)の第4頁第18行の「被覆時」を 「使用時」と訂正する。
- (2) 阿第8頁第13行の「ほぼ100 %」を「大郎 分」と訂正する。
- (3) 同第18頁第4行の「これを」を「型から取り出した後、これを」と訂正する。
- (4) 阿第21頁第2行乃至第4行の「これらの図中、第9図は~あらわしたもので、」を「さらに、第6図、第7図は炭素繊維合有量と曲げ弾性率の関係および炭素繊維合有量と曲げ弾性率、曲げ弾性率、曲げ強度のいずれにおいてもAがCよりすぐれていること、炭素繊維合有量を考慮すればAはBと同等以上であることがわかる。また、Aでは炭素繊維量を調節することによって、要求特性に応じた曲げ弾性率と曲げ強度を得ることができることがわかる。な
  お、Bは実際の製造上炭素繊維量を少なくすることが難しいので、Aに較べて設計の自由度が小さ

62.2.16

W.

第8図は疲労特性をあらわすもので、A、B、Cの各材料によって破壊強度が異なるので、疲労試験結果を各破壊強度に対する疲労応力の割合であらわした。同図からわかる通り、AがB、Cに較べて特にすぐれていることがわかる。なお、図中の45.5kg/mm²、14.5kg/mm²、50kg/mm²等の数値は、耐久限が105 回となるときの疲労応力値をあらわす。第9図は第8図と同様に破壊強度に対する疲労応力値の割合をあらわすもので、」と訂正する。

- (5) 同第23頁第2行の「15%」を「15重量%」 と訂正する。
- (6) 同第23頁第3行の「30%」を「30位量%」 と訂正する。
- (7) 同第24頁第8行の「第4」を「第11」と訂正する。
- (8) 同第25頁第13行の「ラケット8」を「ラケット18」と訂正する。
  - (9) 同第26頁第8行乃至第14行の「東レAQナ

イロン~10分間150 でに保った」を「UBEナイロンBIM (UX-21)のA成分(アルカリ触媒を含むカプロラクタム)、B成分(プレポリマーを含むカプロラクタム)を登楽置換しながら90~100 でで加熱溶融し、A、B両成分を来早く混合し、東レAQナイロン(A-70)の0.5 %メタノール溶液で表面処理した炭素繊維(強化材)にそそぎ、10分間150 でに保った。」と訂正する。

- (10) 第1表および第2表を添付別紙のように訂 正する。
- (11) 図面中、第6図、第7図、第8図、第9図 および第17図を添付別紙のように訂正する。
- 9. 添付書類の日経
  - (1) 第1表、第2表
- 1 通

(2) 図面

(36四、37四、38四、39四

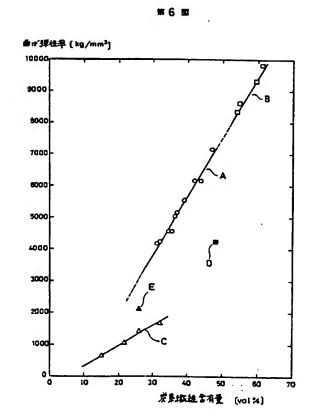
および第17図)

1 1

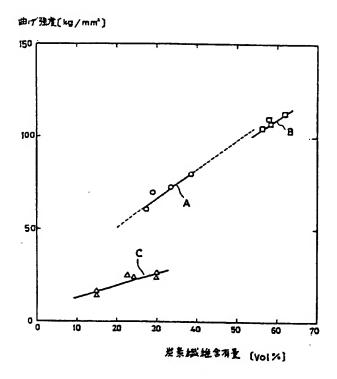
		医		₩			
	連 <b>は母雄強化</b> ポリアミド樹脂	が	哲律権強化 8-8ナイロン戦略	おかま	政策	収録等型のエボキン色管	を変
	来 (A)	が放出がイヤチャーシ (C)	/w.HR098	サケ・トン レーム社会 全 (E)	サケ・トフ シートサンプル出版的 レーム出版 (B) 他 (B) (I) (U)	(a)	ルケナト フーム日 (0)
議 差 含 有 率 [101%]	3.5	1.5	30	26	0.9	80	8.4
100つこの曲げ算 特率保持率 [%]	8.2	35	0 7	24	9.2	1.8	£ <b>4</b>
150℃での曲げ炉 性事保持率 [%]	7.8	30	32	47	5.8	01	8.7

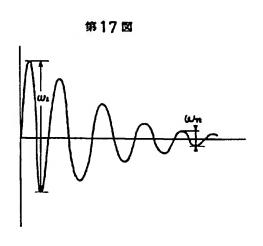
- N#C

- 2 英 保証エネルギー	造成路線強化 品級経験化 ポリアミド鉄路 エポキシ紙語 実施的(A) 比較例(B)	(vol%) 35 · 60	x≠- 650 700
第2票		1 1	破壊エネルギー
		建建合有率	#

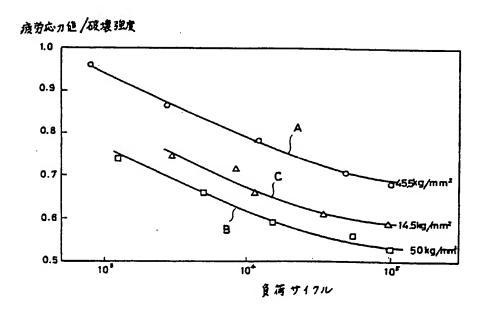


第 7 図

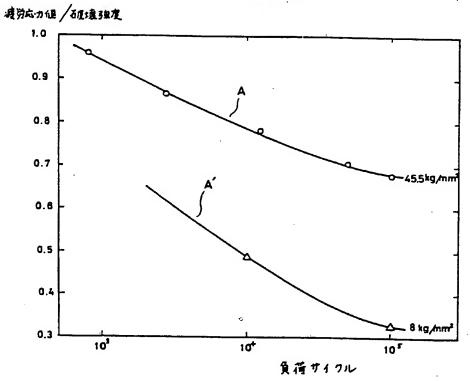




第8回







手統剂正書

昭和82年 8月 8日

8. 補正の内容

9. 添付書類の目録

別紙の通り

(1) 手続補正書の差出書(補正後の)

特許庁長官 澱

1. 事件の表示

昭和61年特許顧第124949号

2. 発明の名称

構造材料およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出職人 住所(居所)兵取県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号 氏名(名称)住友ゴム工業株式会社 代表取締役 桂田 鎮 男

4. 代 埋 人 〒530

住所(居所)大阪府大阪市北区東天満2丁目6番2号 用森町中央ビル内 氏名(名称)(8361)弁理士 菅 原 弘 悉 電話 (08) 358-1439 元

- 5. 補正命令の日付 1四和62年 4月28日 (発送日昭和62年 5月 8日)
- 6. 補正により増加する発明の数・

7. 補正の対象

「昭和81年 8月14日付提出の 手続補正否の補正の対象の欄」



## 手統剂正劑

昭和61年8月12日

特許庁長官 股

- 1. 事件の表示 昭和61年特許顧第124949号
- 2. 発明の名称 構造材料およびその製造方法
- 3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 新 人 住所(居所)兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号 氏名(名称)住 友 ゴ ム 工 業 株 式 会 社 代表収録役 桂 田 練 男

4. 代 理 人 〒530

住所(居所)大阪府大阪市北区東天崎2丁目8番2号 南森町中央ビル内 氏名(名称)(8361)弁理士 曹 原 弘 志 (元本) 電話 (06)358-1439

- 5. 補正命令の日付 (自 発)
- 6.補正により増加する発明の数
- 7. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄、 「発明の詳細な説明」の欄および 「図面の簡単な説明」の欄